

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 290**

51 Int. Cl.:

C09B 48/00 (2006.01)

C09D 11/32 (2014.01)

C09B 67/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2004 PCT/EP2004/051430**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.02.2005 WO05014728**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2004 E 04766172 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **07.03.2018 EP 1646691**

54 Título: **Composiciones de pigmento de quinacridona que comprenden componentes sustituidos de forma asimétrica**

30 Prioridad:

18.07.2003 US 488338 P

18.05.2004 US 572239 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
08.06.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MITINA, VALENTINA KHARISOVNA;
GERZEVSKE, KEVIN RODNEY;
HALIK, CHRISTINE y
BIRY, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Composiciones de pigmento de quinacridona que comprenden componentes sustituidos de forma asimétrica

La presente invención se refiere a nuevas composiciones de pigmento de quinacridona, a un procedimiento de preparación de estas composiciones y a su uso como colorantes para pigmentar materiales orgánicos de alto peso molecular.

Las quinacridonas son compuestos bien conocidos, que se usan como pigmentos. Las quinacridonas se preparan normalmente por oxidación de dihidroquinacridonas en medio alcalino en presencia de disolventes y a continuación por molienda en seco o en húmedo de los pigmentos en bruto cristalinos gruesos resultantes, o por cierre de anillo del ácido 2,5-dianilino-tereftálico en ácido polifosfórico o éster polifosfórico y a continuación por conversión de fases y acabado de los pigmentos en bruto finamente divididos resultantes con disolventes orgánicos.

En determinadas condiciones, diferentes quinacridonas se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas, que son bastante diferentes tanto de las mezclas físicas de los compuestos como de los propios compuestos. Una solución sólida se define como una mezcla homogénea, sólida de dos o más componentes, que puede variar en su composición entre determinados límites y permanecer homogénea. En una solución sólida, las moléculas de los componentes entran en la misma red cristalina, por lo general, pero no siempre, la de uno de los componentes. El patrón de difracción de rayos X del sólido cristalino resultante es característico de ese sólido y se puede diferenciar claramente del patrón de una mezcla física de los mismos componentes en la misma proporción. En dichas mezclas físicas, el patrón de rayos X de cada uno de los componentes se pueden distinguir, y la desaparición de muchas de estas líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas. Las soluciones sólidas también se conocen como cristales mixtos.

Mezclas de isómeros de quinacridona se desvelan en la Solicitud de Gran Bretaña N° 1.390.093 y en Heivitica Chimica Acta (1972), 55 (1), 85-100.

El documento de patente FR 1269093 desvela composiciones ternarias de pigmento de quinacridona que comprenden quinacridonas sustituidas.

El documento de patente GB 1390093 se refiere a procedimiento de producción de una mezcla de 3,10-, 1,10- y 1,8-dicloroquinacridona que comprende la ciclación del ácido 2,5-di-(3'-clorofenilamino)-tereftálico con ácido sulfúrico al 75-90 % y a una temperatura de 100-170 °C.

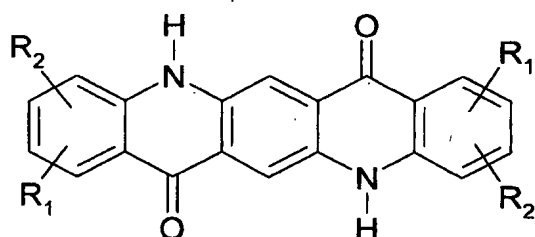
En contraste con mezclas físicas simples en las que el color es generalmente una función directa de los efectos aditivos de los dos o más componentes, las soluciones sólidas proporcionan tonalidades inesperadas e impredecibles. Es imposible generalizar acerca de la dirección o el grado de desplazamiento del color.

Además, se observa con frecuencia que una notable mejora de la resistencia a la luz va acompañada con la formación de soluciones sólidas. En las mezclas físicas de dos pigmentos, los componentes muestran sus comportamientos individuales, con frecuencia dando como resultado cambios marcados de tonalidad a medida que uno se desvanece más que el otro. Por el contrario, las soluciones sólidas se comportan como sustancias individuales con respecto a cualquier cambio en la tonalidad y muestran característicamente una resistencia a la luz superior.

Se ha encontrado que las nuevas composiciones de quinacridona que tienen al menos una quinacridona asimétrica se pueden producir por medio del procedimiento de preparación amina mixta que se describe a continuación. El término "composiciones" también incluye soluciones sólidas de los componentes. El procedimiento de preparación incluye la síntesis de los compuestos intermedios de ácido dianilino-tereftálico a partir de un succinato de dialquilsuccinilo y al menos dos aminas diferentes, que a continuación se someten a una reacción de cierre del anillo para producir las composiciones de quinacridona.

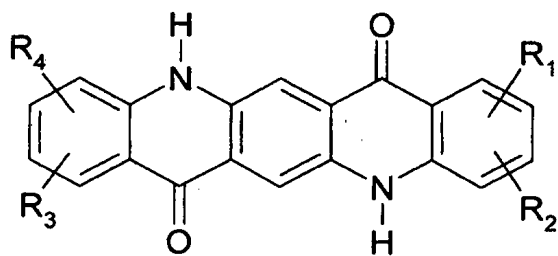
Por lo tanto, la invención proporciona un procedimiento de preparación de composiciones de pigmento en solución sólida de la serie de la quinacridona que comprende

(a) al menos una quinacridona simétrica de fórmula



(1),

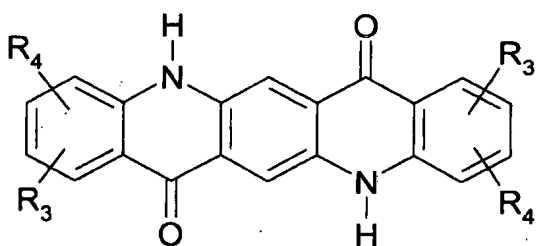
(b) al menos una quinacridona asimétrica de fórmula



(2),

y

(c) al menos una quinacridona simétrica de fórmula



(3),

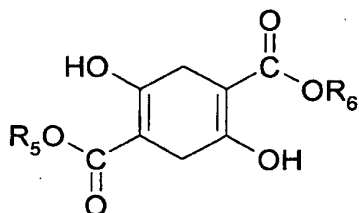
5

en las que

R₁ y R₂ son cada uno independientemente del otro hidrógeno, metilo, metoxi o N,N-dimetilamino y R₃ y R₄ son hidrógeno, en los que al menos uno de R₁ y R₂ es diferente de cada uno de R₃ y R₄ y al menos una de las posiciones de R₁ y R₂ es diferente de cada una de las posiciones de R₃ y R₄ y

10

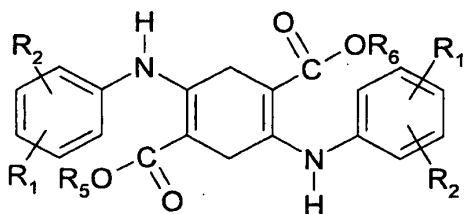
(i) hacer reaccionar un compuesto de fórmula



(4),

en la que R₅ y R₆ son cada uno independientemente del otro alquilo C₁-C₄, con al menos el doble de la cantidad molar de una mezcla de las aminas de fórmulas (5) y (6), en la que la anilina se usa como la amina de fórmulas (5) y para-toluidina, para-anisidina o para-dimetilaminoanilina se usa como la amina de fórmulas (6) y la amina de fórmulas (5) se aplica en una cantidad del 1 al 30 % en peso, en base al peso total de las aminas de fórmulas (5) y (6) en la mezcla de reacción, en el que las aminas de fórmulas (5) y (6) se añaden simultánea o secuencialmente para producir una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula

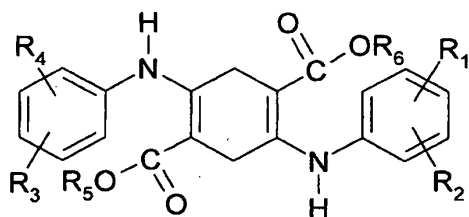
15



(7),

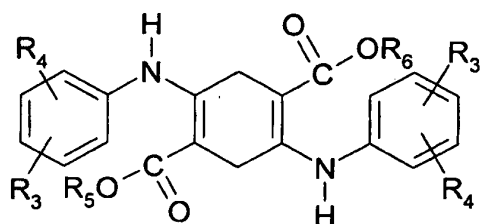
20

al menos un compuesto de fórmula



(8)

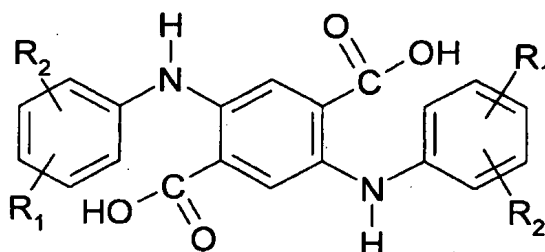
y al menos un compuesto de fórmula



(9),

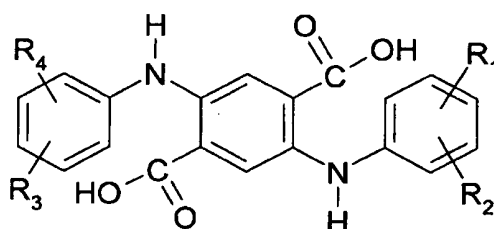
5

(ii) oxidar e hidrolizar la composición obtenida de acuerdo con la etapa (i), con o sin aislamiento, para producir una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula



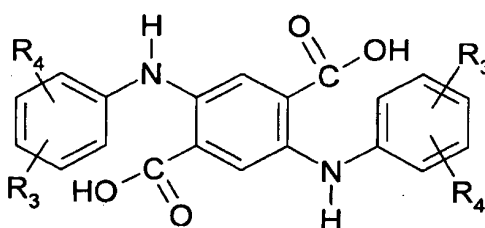
(10),

al menos un compuesto de fórmula



(11)

y al menos un compuesto de fórmula



(12),

10

y
(iii) ciclar la composición obtenida de acuerdo con la etapa (ii) para producir una composición que comprende

- (a) al menos una quinacridona simétrica de fórmula (1),
- (b) al menos una quinacridona asimétrica de fórmula (2), y
- (c) al menos una quinacridona simétrica de fórmula (3).

Si el componente asimétrico b) está disustituido y los sustituyentes son los mismos, entonces preferentemente la quinacridona no está sustituida la posición 1,10 del anillo de quinacridona.

Los radicales R_1 unidos a cada uno de los anillos de fenilo terminal del compuesto de quinacridona de fórmula (1) y a uno de los anillos de fenilo terminal del compuesto de quinacridona de fórmula (2) tienen significados idénticos y se unen en posiciones correspondientes. Los radicales R_2 unidos a cada uno de los anillos de fenilo terminal del compuesto de quinacridona de fórmula (1) y a uno de los anillos de fenilo terminal del compuesto de quinacridona de fórmula (2) tienen significados idénticos y se unen en posiciones correspondientes. Los radicales R_3 unidos a cada uno de los anillos de fenilo terminal del compuesto de quinacridona de fórmula (3) y a uno de los anillos de fenilo terminal del compuesto de quinacridona de fórmula (2) tienen significados idénticos y se unen en posiciones correspondientes. Los radicales R_4 unidos a cada uno de los anillos de fenilo terminal del compuesto de quinacridona de fórmula (3) y a uno de los anillos de fenilo terminal del compuesto de quinacridona de fórmula (2) tienen significados idénticos y se unen en posiciones correspondientes.

Para fines de la presente solicitud, "posiciones correspondientes" en oposición a "posiciones diferentes" se refiere a posiciones idénticas de radicales unidos a cada uno de los anillos de fenilo terminal en oposición en una molécula, por ejemplo, la posición con el número "1" en el compuesto de fórmula (1), (2) o (3) corresponde a la posición con el número "8", "2" corresponde a "9", "3" corresponde a "10" and "4" corresponde a "11". Para fines de la presente solicitud, "posiciones correspondientes" en oposición a "posiciones diferentes", además, incluye radicales unidos a posiciones de símbolos numéricos idénticos en los compuestos de fórmulas (1), (2) y (3), por ejemplo, la posición con el número "1" en el compuesto de fórmula (1) corresponde a la posición con el número "1" en los compuestos de fórmula (2) y (3).

Para fines de la presente solicitud, los compuestos de fórmulas (1) y (3), en consecuencia, se denominan quinacridonas simétricas. Para fines de la presente solicitud, el compuesto de fórmula (2), en consecuencia, se denomina una quinacridona asimétrica, ya que al menos uno de los radicales R_1 y R_2 es diferente de cada uno de los radicales R_3 y R_4 o, si los radicales R_1 y R_2 son idénticos con los radicales R_3 y R_4 , al menos una de las posiciones de R_1 y R_2 es diferente de cada una de las posiciones de R_3 y R_4 . Las quinacridonas simétricas de fórmulas (1) y (3) son, por ejemplo, quinacridona sin sustituir, 4,11-dimetilquinacridona, 2,9-dimetilquinacridona, 2,9-dimetoxiquinacridona y 2,9-di-N-metilcarbamoilquinacridona.

Una quinacridona asimétrica de fórmula (2) es, por ejemplo, 2-metilquinacridona, 3,11-dimetilquinacridona, 4-metil-9-metoxiquinacridona, 2-metil-11-metoxiquinacridona y 2,11-dimetoxiquinacridona.

La presente invención también se refiere a una composición de pigmento de quinacridona en solución sólida obtenible por el procedimiento anterior.

Las composiciones de pigmento de quinacridona de acuerdo con la presente invención comprenden, por ejemplo, de un 0,2 a un 99 % en peso de al menos un componente simétrico de fórmula (1), de un 0,2 a un 99 % en peso de al menos un componente simétrico de fórmula (3), y de un 0,1 a un 50 % en peso de al menos un componente asimétrico de fórmula (2), en base al peso total de los componentes de fórmulas (1), (2) y (3) en la composición.

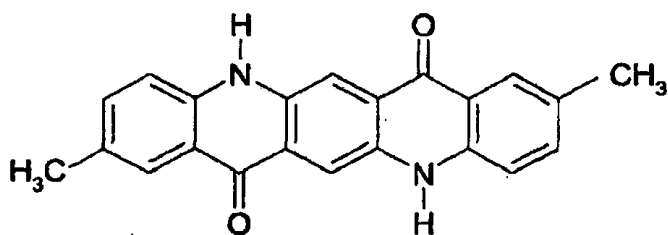
En una realización, las composiciones de pigmento de quinacridona en solución sólida de acuerdo con la presente invención comprenden, por ejemplo, de un 55 a un 99 % en peso, preferentemente de un 65 a un 95 % en peso, especialmente de un 70 a un 90 % en peso de al menos un componente simétrico de fórmula (1), y de 1 a un 45 % en peso, preferentemente de un 5 a un 35 % en peso, especialmente de un 10 a un 30 % en peso de la suma de al menos un componente asimétrico de fórmula (2) y al menos un componente simétrico de fórmula (3), en base al peso total de los componentes de fórmulas (1), (2) y (3) en la composición. Las composiciones de pigmento de quinacridona de acuerdo con la presente invención comprenden, por ejemplo, de un 5 a un 44,9 % en peso, preferentemente de un 10 a un 34,5 % en peso, especialmente de un 10 a un 29 % en peso de al menos un componente asimétrico de fórmula (2) y de un 0,1 a un 40 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 25 % en peso, especialmente de un 1 a un 20 % en peso de al menos un componente simétrico de fórmula (3), en base al peso total de los componentes de fórmulas (1), (2) y (3) en la composición.

Preferentemente, las composiciones de pigmento de quinacridona de acuerdo con la presente invención no contienen ninguna cantidad básica de un pigmento distinto de los pigmentos de quinacridona de fórmulas (1), (2) y (3).

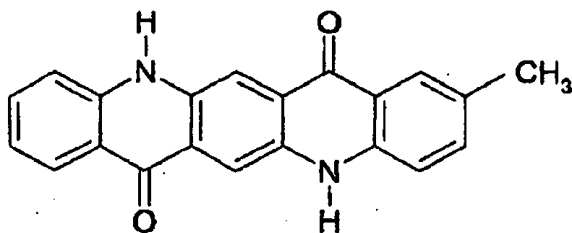
Las composiciones de acuerdo con la presente invención se preparan preferentemente por ciclación simultánea de la mezcla de compuestos intermedios de ácido 2,5-diarilamino tereftálico.

Una composición preferente de acuerdo con la presente invención es una solución sólida que comprende los

compuestos de fórmulas

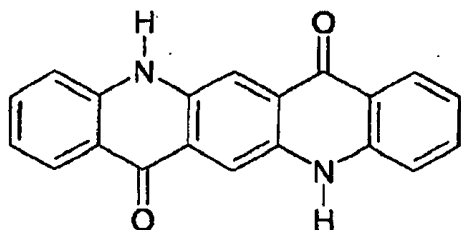


(115),



(116)

y



(117)

5

en una relación de (90 a 1) : (50 a 10) : (85 a 0,2) tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Preferentemente, el compuesto de fórmula (4) es succinato de dimetilsuccinilo o succinato de dietilsuccinilo, en particular succinato de dimetilsuccinilo.

- 10 En una realización preferente, la reacción de condensación entre un compuesto de fórmula (4), en la que R_5 y R_6 son cada uno independientemente del otro alquilo C_1-C_4 y al menos la cantidad molar de dos a cuatro veces de una mezcla de las aminas de fórmulas (5) y (6) en la que las aminas de fórmulas (5) y (6) se añaden simultánea o secuencialmente para producir una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (7), al menos un compuesto de fórmula (8) y al menos un compuesto de fórmula (9) se realiza en presencia de ácido clorhídrico o
- 15 ácido sulfúrico en una cantidad de 0,04 a 1,10 por mol del compuesto de fórmula (4) como un catalizador y en presencia de un disolvente, preferentemente un alcohol inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, en una atmósfera sin oxígeno a una temperatura de reacción entre 80 °C y 130 °C.

- La composición de los compuestos intermedios de ácido 2,5-dianilino-3,6-dihidrotereftálico de fórmulas (10), (11) y (12) se prepara por condensación del succinato de dialquilsuccinilo de fórmula (4) con al menos el doble de la cantidad molar de una mezcla de al menos dos aminas diferentes de fórmulas (5) y (6), adecuadamente, en presencia de un disolvente orgánico, por ejemplo, un alcohol que contiene de uno a cuatro átomos de carbono, a temperatura elevada a presión normal o elevada, según pueda ser el caso. De forma acertada, los derivados de éster del ácido 2,5-dianilino-3,6-dihidrotereftálico de fórmulas (7), (8) y (9) obtenidos de acuerdo con la etapa (i) se someten a oxidación e hidrólisis de acuerdo con la etapa (ii) con o sin, preferentemente sin, aislamiento del producto intermedio.

- 25 En una realización interesante de la presente invención, los derivados de éster del ácido 2,5-dianilino-3,6-dihidrotereftálico de fórmulas (7), (8) y (9) se preparan a presión normal.

La amina de fórmula (5) es anilina.

Las aminas adecuadas de fórmula (6) son para-toluidina, para-anisidina y para-dimetilaminoanilina.

- 30 En una realización interesante del procedimiento de preparación de acuerdo con la presente invención, se usa anilina como la amina de fórmula (5) y se usa para-toluidina, para-anisidina o para-dimetilaminoanilina, preferentemente para-toluidina o para-anisidina, especialmente para-toluidina, como la amina de fórmula (6).

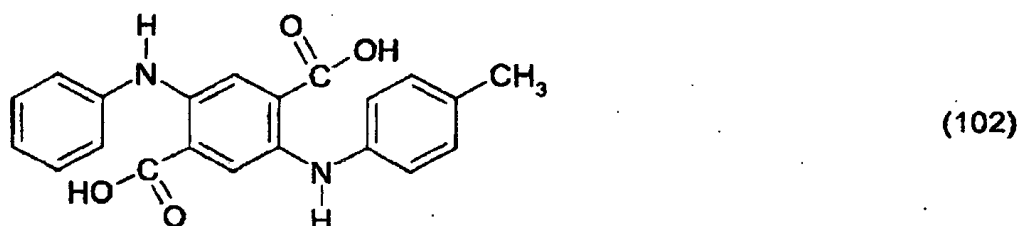
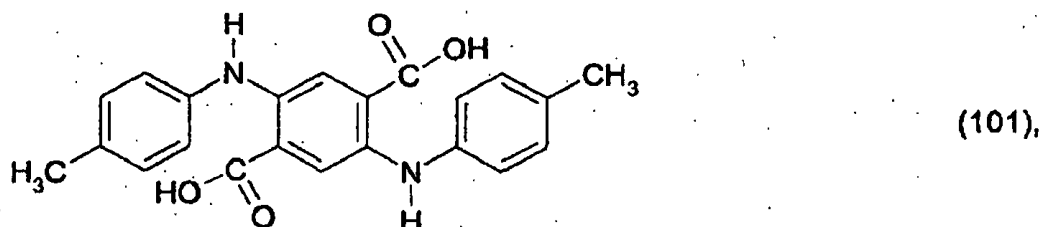
La amina de fórmula (5) se aplica en el procedimiento de preparación de acuerdo con la presente invención en una cantidad de un 1 a un 30 % en peso, en base al peso total de las aminas de fórmulas (5) y (6) en la mezcla de reacción. El límite inferior de la amina de fórmula (5) es preferentemente de un 5 % en peso y especialmente de un

10 % en peso, en base al peso total de las aminas de fórmulas (5) y (6) en la mezcla de reacción.

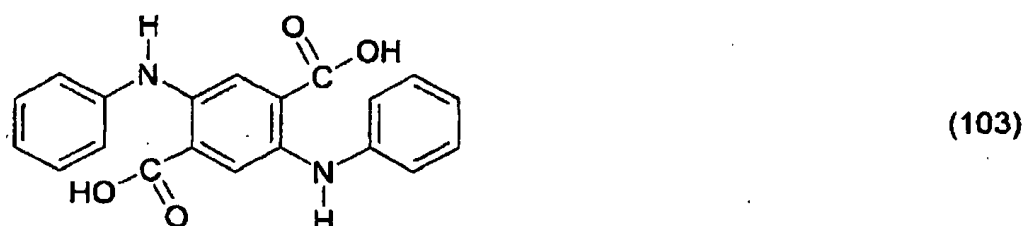
Las aminas de fórmulas (5) y (6) se añaden simultánea o secuencialmente al succinato de dialquilsuccinilo, de fórmula (7). Preferentemente, las aminas se añaden a la reacción secuencialmente. Por ejemplo, la amina de fórmula (5) se añade separadamente al succinato de dialquilsuccinilo. La amina de fórmula (6) se añade a continuación a la mezcla de reacción después de un periodo de 0,5 a 4 horas, preferentemente de 1 a 3 horas. Como alternativa, la amina de fórmula (6) se añade primero, seguido de la amina de fórmula (5).

La oxidación de la mezcla de derivados de éster del ácido 2,5-dianilino-3,6-dihidrotetrálico de fórmulas (7), (8) y (9) de acuerdo con la etapa (ii) se realiza, por ejemplo, en una mezcla de disolventes o una mezcla de un disolvente con agua en presencia de un agente de oxidación y álcali a temperaturas elevadas en condiciones de presión normal o elevada. Como el agente de oxidación se puede tener en consideración, por ejemplo, m-nitrobencenosulfonato sódico, nitrobenzono, nitronaftaleno, ácido nitrobencenosulfónico o nitrofenol, preferentemente m-nitrobencenosulfonato sódico. Como el disolvente se pueden tener en consideración, por ejemplo, disolventes orgánicos polares tales como metanol, etanol, acetona, etilenglicol o éter glicólico o una mezcla de los mismos, preferentemente, metanol o etanol o una mezcla de los mismos.

Una composición preferente de compuestos intermedio obtenidos después de la etapa de oxidación e hidrólisis de acuerdo con (ii) es una composición que comprende los compuestos de fórmulas



y



en una relación de (85 a 1) : (50 a 10) : (85 a 1) tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

De forma acertada, la mezcla de compuestos del ácido 2,5-dianilino-3,6-dihidrotetrálico de fórmulas (10), (11) y (12) se cicla de acuerdo con la etapa (iii) por calentamiento en presencia de un agente del cierre del anillo.

Dado que el uso del agente de cierre del anillo se fabrica, por ejemplo de 2,5 a 10 veces, preferentemente de 3 a 6 veces, la cantidad en peso de ácido polifosfórico o de éster polifosfórico, por ejemplo éster de metilo del ácido polifosfórico, o una mezcla de los mismos, en base al peso total de compuestos del ácido 2,5-dianilino-3,6-dihidrotetrálico de fórmulas (10), (11) y (12). El contenido de P_2O_5 del ácido o éster polifosfórico está, por ejemplo, entre un 80 y un 87 % en peso, preferentemente entre un 83 y un 85 % en peso, que corresponde a un equivalente de ácido fosfórico de un 110 a un 120 %. Se pueden usar cantidades mayores de agente de cierre del anillo pero por lo general no son necesarias. La temperatura del cierre del anillo es de forma acertada de 80 a 200 °C, preferentemente de 120 a 140 °C. El tiempo necesario para completar la ciclación es en general de 0,5 a 24 horas, pero habitualmente solamente de 1 a 3 horas.

La mezcla de cierre del anillo que está presente después de la ciclación se hidroliza a una temperatura, por ejemplo, de al menos 50 °C, preferentemente de 50 a 180 °C, en particular de 60 a 125 °C, usando agua o ácido fosfórico

diluido, solo o en presencia de un disolvente orgánico que es inerte en las condiciones de reacción, tal como un hidrocarburo aromático, en condiciones de presión ordinaria o elevada, según pueda ser el caso. En el caso de que se use agua o ácido fosfórico diluido para la hidrólisis, la mezcla de cierre del anillo se mide en el agua o el ácido fosfórico diluido. Como alternativa, se puede adoptar el procedimiento inverso. La hidrólisis se puede realizar de forma continua o discontinua. En base al ácido polifosfórico, por lo general se usa de 2 a 10 veces la cantidad de agua o ácido fosfórico diluido. La duración de la hidrólisis depende de la velocidad de medida y es, por ejemplo, de 0,5 a 24 horas, preferentemente de 0,5 a 5 horas.

Como alternativa, la mezcla de cierre del anillo, que está presente después de la ciclación se hidroliza a una temperatura, por ejemplo, de al menos 110 °C, preferentemente de 120 a 180 °C, en particular de 130 a 160 °C. En este caso, la mezcla de cierre del anillo, a presión si se desea, se mide en ácido ortofosfórico, tomando medida en una cantidad de, por ejemplo al menos un 70 % de resistencia en peso, preferentemente de un 75 a un 98 % de resistencia en peso, en particular de un 80 a un 90 % de resistencia en peso, ácido ortofosfórico acuoso que es tal que al final de la adición medida, la concentración de ácido ortofosfórico acuoso en la mezcla hidrolizada es, de forma acertada, al menos un 85 % en peso. Es posible el uso de un procedimiento continuo o discontinuo. Es ventajoso trabajar de forma continua en un mezclador estático o mecánico. En base al ácido polifosfórico, es acertado el uso de 0,8 a 10 veces la cantidad de ácido ortofosfórico. En principio, también es posible usar al menos un 70 % de resistencia en peso de ácido ortofosfórico. Preferentemente, la concentración de ácido ortofosfórico en la mezcla de hidrólisis al final de la hidrólisis es de un 87 a un 98 % en peso, en particular de un 88 a un 95 % en peso.

En una realización alternativa, la hidrólisis de acuerdo con la etapa (ii) y la ciclación de acuerdo con la etapa (iii) se realizan antes de la oxidación de acuerdo con la etapa (ii).

En virtud de la elección de la cantidad y del tipo de aminas de fórmulas (5) y (6) y de acuerdo con los ácidos dianilinoftaléticos de fórmulas (10), (11) y (12), las condiciones de cierre del anillo y las condiciones de hidrólisis, pigmentos de cristal mixtos funcionales que se pueden aislar mediante procedimientos habituales se obtienen directamente después del procedimiento de hidrólisis. Para determinados usos finales, puede ser ventajoso someter los cristales mixtos finamente divididos resultantes (en este caso denominados prepigmentos) a un tratamiento de acabado a temperaturas elevadas, o antes de todo, se obtienen pigmentos en bruto de cristal mixto cristalino gruesos, que para determinadas aplicaciones se someten ventajosamente a molienda mecánica y, directamente o después de un tratamiento de acabado, se convierten en una forma de pigmento funcional.

Los prepigmentos de cristal mixto se pueden someter, con o sin aislamiento de antemano, a un tratamiento posterior con o sin la adición de disolventes a una temperatura, por ejemplo, de 50 a 200 °C. Sin embargo, se puede omitir una etapa de tratamiento posterior y los prepigmentos de cristal mixto están listos para su uso sin tratamiento posterior. El medio líquido puede tener un pH alcalino, por ejemplo, de 7,5 a 13, pero preferentemente el pH es neutro. Los pigmentos en bruto de cristal mixto cristalino gruesos se someten a una división fina mecánica y a continuación los pigmentos resultantes de cristal mixto se aíslan de la forma habitual o se someten, con o sin aislamiento de antemano, a un tratamiento de acabado, tal como se ha descrito anteriormente, y se aíslan después de la separación del medio líquido. La división fina se puede realizar por molienda en seco o en húmedo. Se da preferencia a la molienda en húmedo con una aportación de energía elevada, ya que para este fin no es necesario secar el pigmento de cristal mixto en bruto.

La molienda en seco se realiza adecuadamente usando molinos de vibración o molinos de rodillos de forma discontinua o continua, y la molienda en húmedo usa molinos de bolas agitadas de forma discontinua o continua, molinos de rodillos y molinos de liberación y además aparatos de amasado. Para la molienda en húmedo, los pigmento en bruto de cristal mixto se suspenden directamente - o después de la aislamiento de antemano; las tortas de prensa húmedas, o los pigmentos en bruto de cristal mixto cristalino gruesos, secos - se diluyen hasta obtener una consistencia de molienda con agua, solución diluida de hidróxido sódico y/o un disolvente miscible preferentemente en agua. Los medios de molienda usados son perlas de óxido de circonio, óxido mixto de circonio, óxido de aluminio, acero o cuarzo con un diámetro de 0,2 a 20 mm. La duración de la molienda es, por ejemplo entre 5 y 60 minutos, preferentemente entre 7,5 y 30 minutos.

Los prepigmentos de cristal mixto que están presentes después de la hidrólisis o de la división fina se pueden someter a un tratamiento de acabado en una suspensión acuosa, directamente o después de la adición de disolventes, o en un medio orgánico. Las condiciones a observar para realizar el tratamiento de acabado son, en un alto grado, dependientes de las propiedades deseadas de los pigmentos de cristal mixto y se dirigen en cada caso hacia ese objetivo. Normalmente, la suspensión de los prepigmentos de cristal mixto en el medio apropiado se trata a una temperatura, por ejemplo, de 50 a 200 °C a presión atmosférica o elevada de 0,5 a 24 horas, preferentemente de 50 a 150 °C durante 1 a 6 horas. En general, la suspensión obtenida después de la molienda en un húmedo se usa para este fin, sin aislamiento de la base de molienda de antemano. La cantidad de disolvente añadido aquí puede variar dentro de unos límites amplios. Es preferente usar a partir del mismo hasta 5 veces la cantidad en peso de disolvente, en base al peso de los prepigmentos de cristal mixto. Después del final del acabado, los disolventes usados para ese fin se pueden recuperar por destilación y se usan de nuevo. Usando las variantes disponibles de esta manera, es posible, dependiendo del uso final, convertir los prepigmentos de cristal mixto obtenidos mediante el procedimiento de la invención de una forma con una opacidad más elevada o más transparente, que se puede controlar a través de la capacidad de disolución del disolvente apropiado, su concentración, la temperatura elegida y

la duración del tratamiento de acabado.

Para mejorar las propiedades de color y para obtener efectos de color en particular, es posible en cualquier momento del procedimiento añadir disolventes, tensioactivos, agentes desespumantes, expansores, sales inorgánicas, tales como sulfato sódico u otros aditivos. Además, es posible usar mezclas de estos aditivos. Los aditivos se pueden añadir todos de una vez cuantos o más porciones. La adición se puede realizar antes, durante o después del cierre del anillo, durante la hidrólisis alta temperatura, durante la molienda o durante el tratamiento de acabado, o durante o después del aislamiento.

Los tensioactivos adecuados son tensioactivos aniónicos, catiónicos y no iónicos. Ejemplos de tensioactivos aniónicos son taúridos de ácidos grasos, N-metiltaúridos de ácidos grasos, isotionatos de ácidos grasos, alquilbencenosulfonatos, alquilnaftalenosulfonatos, sulfatos de éter poliglicólico de alquilfenol y sulfatos de éter poliglicólico de alcohol graso, ácidos grasos, por ejemplo, ácido palmítico, esteárico y oleico, jabones, por ejemplo, sales de metales alcalinos de ácidos grasos, ácidos nafténicos y ácidos de resina, por ejemplo, ácido abiético, y resinas solubles en álcalis, por ejemplo, resinas de maleato modificadas con rosina.

Ejemplos de tensioactivos catiónicos adecuados son sales de amonio cuaternario, etoxilatos de amina grasa, éteres poliglicólicos de amina grasa y aminas grasas. Ejemplos de tensioactivos no iónicos son poliglicólicos de alcohol graso, ésteres poliglicólicos de ácidos grasos y éteres poliglicólicos de alquilfenol.

Ejemplos de disolventes son: hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclohexano; alcanos C_1-C_8 , alcoholes alicíclicos y alcoholes polihídricos, tales como metanol, etanol, n- o isopropanol, n- o isobutanol, terc-butanol, pentanoles, hexanoles, ciclohexanol, etilenglicol, propilenglicol, glicerol; dialquil C_1-C_5 cetonas o cetonas cíclicas, tales como acetona, dietil cetona, metil isobutil cetona, metil etil cetona o ciclohexanona; éteres y éteres glicólicos, tales como el monometil o monoetil éter de etilenglicol o propilenglicol, butilglicol, etildiglicol o metoxibutanol; hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, o-, m- o p-xileno o etilbenceno, éteres cíclicos, tales como tetrahidrofurano, hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobenceno, o-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno o bromobenceno; compuestos aromáticos sustituidos, tales como ácido benzoico, nitrobenceno o fenol; carboxamidas alifáticas, tales como formamida o dimetilformamida; carboxamidas cíclicas, tales como N-metilpirrolidona; carboxilatos de alquilo C_1-C_4 , tales como formiato de butilo, acetato de etilo o propionato de propilo; ésteres de glicol C_1-C_4 del ácido carboxílico, ftalatos de alquilo C_1-C_4 y benzoatos de alquilo C_1-C_4 , tales como benzoato de etilo; bases heterocíclicas, tales como piridina, quinolina, morfina o picolina; y además dimetilsulfóxido y sulfolano.

Los disolventes preferentes son alcanos, especialmente etanol, propanoles, butanoles y pentanoles; carboxamidas alifáticas tales como formamida o dimetilformamida; carboxamidas cíclicas, especialmente N-metilpirrolidona; hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, o-, m- o p-xileno o etilbenceno; y hidrocarburos aromáticos clorados, tales como clorobenceno o o-diclorobenceno.

Los pigmentos de cristal mixto preparados de acuerdo con la invención se pueden usar para que pigmentar materiales orgánicos de masa molecular elevada de origen natural o sintético, tales como plásticos, resinas, materiales de revestimiento o tintas de impresión, por ejemplo.

Ejemplos de materiales orgánicos de peso molecular elevado que se pueden pigmentar con dichos pigmentos son éteres de celulosa y ésteres de celulosa, tales como etilcelulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa o butirato de celulosa, resinas naturales o resinas sintéticas, tales como resinas de polimerización por adición o resinas de condensación, siendo ejemplos resinas amino, especialmente resinas de urea- y melamina-formaldehído, resinas que alquilo, resinas acrílicas, resinas fenólicas, policarbonatos, poliolefinas, tales como poliestireno, cloruro de polivinilo, polietileno, polipropileno, poliacrilonitrilo, poliácridatos, poliamidas, poliuretanos o poliésteres, causó, caseína, silicona y resinas de silicona, individualmente o en mezclas. Preferentemente, los materiales orgánicos de peso molecular elevado que se pueden pigmentar con dichos pigmentos tienen un peso molecular en el intervalo de 10^3 a 10^8 g/mol.

En este contexto es irrelevante si los compuestos orgánicos de peso molecular elevado mencionados están en forma de masas de plástico o masas fundidas o en forma de soluciones de hilatura, barnices, pinturas o tintas de impresión. Dependiendo del uso previsto, se encuentra ventajoso usar los pigmentos obtenidos de acuerdo con la invención como mezclas o en forma de preparaciones o dispersiones. En base al material orgánico de masa molecular elevada a pigmentar, los pigmentos de la invención se usan en una cantidad preferentemente de un 0,1 a un 10 %.

Los pigmentos mixtos de la invención son adecuados como colorantes en tóneres y reveladores electrofotográficos, tales como, por ejemplo, tóneres en polvo de uno o de dos componentes (llamados reveladores de uno o dos componentes), tóneres magnéticos, tóneres líquidos, tóneres de látex, tóneres de polimerización y tóneres especiales. Los aglutinantes de tóner habituales son resinas despolimerización por adición, resinas de poliadición y resinas de policondensación, tales como resinas de estireno, resinas de estireno-acrilato, resinas de estireno-butadieno, resinas de acrilato, resinas de poliéster, resinas de fenol-epoxi, polisulfonas, poliuretanos, individualmente o en combinación, y también polietileno y polipropileno, que también pueden contener ingredientes adicionales, tales como agentes de control de carga, ceras o adyuvantes de flujo, o se pueden modificar posteriormente con estos

aditivos.

Las dispersiones de los pigmentos de la invención son idóneas en particular como concentrados para la preparación de tintas de impresión o para uso directo en tintas de impresión que tienen excelentes propiedades de las aplicaciones y colores atractivos con una resistencia del color elevada.

- 5 Por lo tanto, la invención proporciona adicionalmente una tinta de impresión para un concentrado de tinta de impresión que comprende un pigmento de la invención.

Además, los pigmentos mixtos de la invención son adecuados como colorantes en polvos y materiales de revestimiento en polvo, especialmente en materiales de revestimiento en polvo pulverizables de forma triboeléctrica o de forma electrocinética que se usan para revestir las superficies de artículos fabricados, por ejemplo, de metal, madera, plástico, vidrio, cerámica, hormigón, material textil, papel o caucho. Como resinas de revestimiento en polvo es habitual usar resinas epoxi, resinas de poliéster que contienen grupos carboxilo e hidroxilo, resinas de poliuretano y resinas acrílicas junto con endurecedores habituales. Además, se usan combinaciones de resina. Por ejemplo, se usan frecuentemente resinas epoxi en combinación con resinas de poliéster que contienen grupos carboxilo e hidroxilo. Ejemplos de componentes endurecedores habituales (dependiendo del sistema de resina) son anhídridos de ácido, imidazoles y también dicianidamida y sus derivados, isocianatos bloqueados, bisaciluretanos, resinas fenólicas y resinas de melamina, isocianuratos de triglicidilo, oxazolinas y ácidos dicarboxílicos.

Además, los pigmentos de cristal mixto de la invención son adecuados como colorantes en tintas para inyección sobre una base acuosa y no acuosa y además en esas tintas que funcionan de acuerdo con el procedimiento de fusión en caliente.

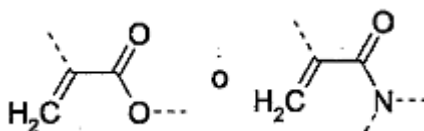
- 20 Dichas tintas de impresión son, por ejemplo, una dispersión líquida o en forma de pasta que comprende pigmentos, aglutinantes y además opcionalmente disolventes y/o opcionalmente agua y aditivos. En una tinta de impresión líquida, el aglutinante y, si fueran aplicables, los aditivos se disuelven generalmente en un disolvente. Las viscosidades habituales en el viscosímetro de Brookfield son, por ejemplo, de 20 a 5000 mPa·s, por ejemplo de 20 a 1000 mPa·s, para tintas de impresión líquida. Para tintas de impresión en forma de pasta, los valores varían, por ejemplo, de 1 a 100 Pa·s, preferentemente de 5 to 50 Pa·s. El experto en la materia estará familiarizado con los ingredientes y composiciones de las tintas de impresión.

Los pigmentos adecuados, tales como las formulaciones de tinta de impresión habituales en la técnica, se conocen generalmente y se describen ampliamente.

- 30 Las tintas de impresión comprenden pigmentos ventajosamente en una concentración, por ejemplo, de un 0,01 ha un 40 % en peso, preferentemente de un 1 a un 25 % en peso, especialmente de un 5 a un 10 % en peso, en base al peso total de la tinta de impresión.

Las tintas de impresión se pueden usar, por ejemplo, para impresión por huecogrado, impresión flexográfica, serigrafía, fotoimpresión, litografía o impresión por inyección de tinta continuo o gota a gota en el material tratado previamente de acuerdo con el procedimiento de la invención usando formulaciones conocidas generalmente, por ejemplo en publicación, embalaje o envío, en logística, en publicidad, en impresión de seguridad o en el campo de equipos de oficina.

- 40 Las tintas de impresión adecuadas son tanto tintas de impresión a base de disolvente como tintas de impresión a base de agua. Son de interés, por ejemplo, las tintas de impresión con base acuosa de acrilato. Se debe entender que dichas tintas incluyen polímeros o copolímeros que se obtienen por polimerización de al menos un monómero que contiene un grupo



- 45 y que se disuelven en agua o en un disolvente orgánico que contiene agua. Los disolventes orgánicos adecuados son disolventes miscibles en agua usados habitualmente por el experto en la materia, por ejemplo alcoholes, tales como metanol, etanol e isómeros de propanol, butanol and pentanol, etilenglicol y éteres de los mismos, tales como éter de metilo de etilenglicol y éter de etilo de etilenglicol, y cetonas, tales como acetona, etil metil cetona o ciclo, por ejemplo isopropanol. Son preferentes agua y alcoholes.

Las tintas de impresión adecuadas comprenden, por ejemplo, como aglutinante principalmente un polímero o copolímero de acrilato y el disolvente se selecciona, por ejemplo, entre el grupo que consiste en agua, alcoholes C₁-C₅, etilenglicol, 2-(alcoxi C₁-C₅)-etanol, acetona, etil metil cetona y cualquier mezcla de los mismos.

- 50 Además del aglutinante, las tintas de impresión también pueden comprender aditivos habituales conocidos por el experto en la materia en concentraciones habituales.

Para la impresión por huecograbado o flexográfica, a tinta de impresión se prepara habitualmente por dilución de un concentrado de tinta de impresión y se puede acusar a continuación de acuerdo con procedimientos conocidos *per se*. Las tintas de impresión pueden comprender también, por ejemplo, sistemas de alquilo que se secan de forma oxidativa. Las tintas de impresión se secan en de una manera conocida habitual en la técnica, opcionalmente con calentamiento del revestimiento.

Una composición de tinta de impresión acuosa adecuada comprende, por ejemplo, un pigmento o una combinación de pigmentos, un dispersante y un aglutinante.

Los dispersante es que se tienen en consideración incluyen, por ejemplo, dispersantes habituales, tales como dispersante solubles en agua en base a uno o más productos de condensación de ácido arilsulfónico/formaldehído o en uno o más fenoles oxalquilados solubles en agua, dispersantes no iónicos o ácidos poliméricos.

Los productos de condensación de ácido arilsulfónico/formaldehído se pueden obtener, por ejemplo, por sulfonación de compuestos aromáticos, tales como naftaleno en sí mismo o mezclas que contienen naftaleno, y posterior condensación de los ácidos arilsulfónicos con formaldehído. Dichos dispersantes se conocen y se describen, por ejemplo, en el documento US-A-5.186.846 y en el documento DE-A-19727767. Los fenoles oxalquilados adecuados se conocen del mismo modo y se describen, por ejemplo, en el documento US-A-4.218.218 y en el documento DE-A-19727767. Los dispersantes no iónicos adecuados son, por ejemplo, aductos de óxido de alquilen, productos de polimerización de vinilpirrolidona, acetato de vinilo o alcohol de vinilo y co- o ter-polímeros de vinil pirrolidona con acetato de vinilo y/o alcohol de vinilo.

Además es posible, por ejemplo, usar ácidos poliméricos que actúan tanto como dispersantes como aglutinantes.

Los ejemplos de componentes de aglutinante adecuados que se pueden mencionar incluyen monómeros que contienen grupos acrilato, que contienen grupos vinilo y/o que contienen grupos epoxi, prepolímeros y polímeros y mezclas de los mismos. Ejemplos adicionales son acrilatos de melamina y acrilatos de silicona. Los compuestos de acrilato también se pueden modificar de forma no iónica (por ejemplo, provisto con grupos amino) o modificados de forma iónica (por ejemplo, provisto con grupos ácidos o con grupos amonio) y se pueden usar en forma de dispersiones o emulsiones acuosas (por ejemplo, documento EP-A-704 469, documento EP-A-12 339). Además, para obtener la viscosidad deseada, los polímeros de acrilato sin disolvente se puede mezclar con los denominados diluyentes reactivos, por ejemplo monómeros que contienen grupos vinilo. Además, son componentes aglutinantes adecuados los compuestos que contienen grupos epoxi.

Las composiciones de tinta de impresión también pueden comprender como componente adicional, por ejemplo, una gente que tiene una acción de retención de agua (humectante), por ejemplo alcoholes polihídricos, polialquilen glicoles, que hacen a las composiciones especialmente adecuadas para impresión con inyección de tinta.

Se entenderá que las tintas de impresión pueden comprender auxiliares adicionales, tal como son habituales especialmente para tintas para inyección de tinta (acuosas) y en las industrias de impresión y revestimiento, por ejemplo conservantes (tales como glutardialdehído y/o tetrametilolacetilenurea, antioxidantes, agentes desgasificantes/desespumantes, reguladores de la viscosidad, mejoradores del flujo, agentes anti-sedimentación, mejoradores del brillo, lubricantes, promotores de adhesión, agentes anti-piel, agentes de mateado, emulsionantes, estabilizadores, agentes hidrofóbicos, estabilizadores de la luz, mejoradores de la manipulación y agentes antiestáticos. Cuando dichos agentes están presentes en las composiciones, su cantidad total es generalmente ≤ 1 % en peso, en base al peso de la preparación.

Además, es posible que las tintas de impresión comprendan sustancias tampón, por ejemplo bórax, borato, fosfato, polifosfato o citrato, en cantidades por ejemplo de un 0,1 a un 3 % en peso, para establecer un valor de pH por ejemplo de 4 a 9, especialmente de 5 a 8,5.

Como aditivos adicionales, dichas tintas de impresión pueden comprender tensioactivos o humectantes. Los tensioactivos que se pueden tener en consideración incluyen tensioactivos aniónicos y no aniónicos disponibles en el mercado. Los humectantes que se tienen en consideración incluyen, por ejemplo, urea o una mezcla de lactato sódico (ventajosamente en forma de una solución acuosa de un 50 a un 60 %) y glicerol y/o propilenglicol en cantidades por ejemplo de un 0,1 a un 30 % en peso, especialmente de un 2 a un 30 % en peso, en las tintas de impresión.

Además, las tintas de impresión bien pueden comprender aditivos habituales, por ejemplo agentes para reducción de espuma o especialmente sustancias que inhiben el crecimiento de hongos y/o bacterias. Dichos aditivos se usan normalmente en cantidades de un 0,01 a un 1 % en peso, en base al peso total de la tinta de impresión.

Las tintas de impresión también se pueden preparar de una forma habitual por mezcla de los componentes individuales en conjunto, por ejemplo en la cantidad de agua deseada.

Tal como ya se ha mencionado, dependiendo de la naturaleza del uso, puede ser necesario, por ejemplo para la viscosidad o para otras propiedades físicas de la tinta de impresión, especialmente esas propiedades que influyen en la afinidad de la tinta de impresión hacia el sustrato en cuestión, que se adapten en consecuencia.

Las tintas de impresión también son adecuadas, por ejemplo, para uso en sistemas de registro del tipo en el que una tinta de impresión se expresa a partir de una pequeña abertura en forma de gotitas que se dirigen hacia un sustrato en el que se forma una imagen. Los sustratos adecuados son, por ejemplo, materiales de fibra textil, papel, plásticos o láminas de aluminio tratados previamente con el procedimiento de acuerdo con la invención. Los sistemas de registro adecuados son por ejemplo impresoras por inyección de tinta disponibles en el mercado.

Se da preferencia a procedimientos de impresión en los que se usan tintas de impresión acuosas.

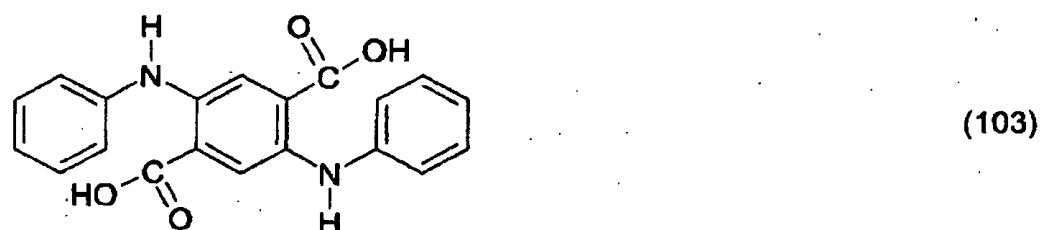
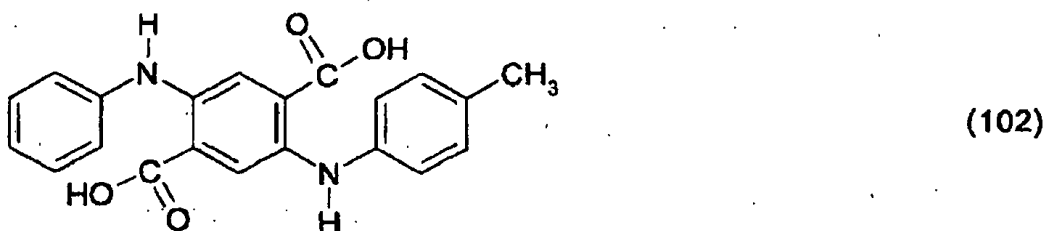
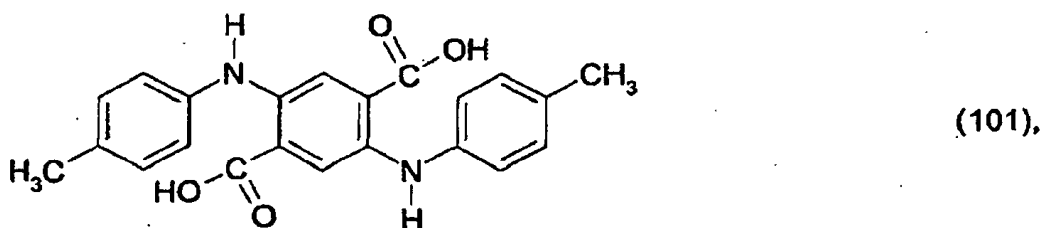
Los pigmentos mixtos de la invención también son adecuados como colorantes para filtros de color, para generación de color tanto aditivos como sustractivos.

Los pigmentos mixtos de acuerdo con la presente invención se distinguen por sus propiedades excelentes de color y reológicas, resistencia elevada del color, facilidad de dispersión, alta estabilidad térmica, por ejemplo en aplicaciones en plástico, y alta transparencia, por ejemplo en aplicaciones de pintura y de tinta.

Los siguientes Ejemplos ilustran la invención con más detalle. No se deben interpretar como limitantes de la presente invención en modo alguno. Se declara que la invención cubre todos los cambios y modificaciones de los ejemplos específicos, que no constituyen una desviación del espíritu y del alcance de la invención. A menos que se indique de otro modo, las temperaturas se proporcionan en grados Celsius, las partes son partes en peso y los porcentajes se refieren a porcentaje en peso. Las partes en peso se refieren a partes en volumen en una relación de kilogramos a litros.

Ejemplo 1

Un autoclave con reactor a presión se carga con 30 partes de succinato de dimetilsuccinilo bien seco (éster de metilo del ácido 1,4-ciclohexanodiona-2,5-di-carboxílico), 5,6 partes de anilina, 23,6 partes de para-toluidina, 300 partes de metanol y 0,9 partes de ácido clorhídrico (35 %). El autoclave se cierra ligeramente y se lava abundantemente con gas nitrógeno y la presión se ajusta a una presión manométrica de 0 kg/cm². Aunque la mezcla se agita vigorosamente, la temperatura en el autoclave se eleva de temperatura ambiente a 90 °C durante 15 minutos y se permite que la mezcla reaccione durante 5 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfría a 30 °C o inferior y la presión se libera a presión atmosférica. El autoclave se carga con 40 partes de una solución de hidróxido sódico (50 %) y 34,6 partes de m-nitrobenenosulfonato sódico y se cierra ligeramente. La mezcla se agita durante 10 minutos y la temperatura en el autoclave se eleva de temperatura ambiente a 90 °C durante 15 minutos. A continuación, se permite que la mezcla reaccione durante 5 horas, se enfría a 30 °C o inferior y se filtra para retirar cualquier sólido. La solución restante se calienta a una temperatura de 30-40 °C con agitación. Se añaden 18 partes de ácido clorhídrico (35 %) gota a gota y la mezcla se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se filtra, la torta de filtro obtenida se lava con una mezcla de agua/metanol (1/1) y agua fría y después se seca para dar 48 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas



en una relación de 72,24 : 25,86 : 1,9 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos, ésto de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 2

5 Un matraz equipado con un condensador y un tubo de entrada de nitrógeno se carga con 30 partes de succinato de dimetilsuccinilo bien seco (éster de metilo del ácido 1,4-ciclohexanodiona-2,5-di-carboxílico), 5,6 partes de anilina, 23,6 partes de para-toluidina, 300 partes de etanol y 0,9 partes de ácido clorhídrico (35 %) y se lava abundantemente con gas nitrógeno. Aunque la mezcla se agita vigorosamente, la temperatura se eleva de temperatura ambiente a 78 °C durante 15 minutos y se permite que la mezcla reaccione durante 4 horas. La mezcla de reacción se enfría a 30 °C o menos y el matraz se carga con 72 partes de una solución acuosa de hidróxido potásico (50 %) y 34,6 partes de m-nitrobencenosulfonato sódico. La temperatura se eleva a 78 °C durante 15 minutos mientras se agita y se permite que la mezcla reaccione durante 5 horas. La mezcla de reacción se enfría a 30 °C o menos y se filtra para retirar cualquier sólido. La solución restante se calienta a una temperatura de 30-40 °C con agitación. Se añaden 23 partes de ácido clorhídrico (35 %) gota a gota y la mezcla se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se filtra, la torta de filtro obtenida se lava con una mezcla de agua/metanol (1/1) y agua fría y después se seca para dar 48 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas (101), (102) y (103) en una relación de 72,2 : 25,9 : 1,9 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 2A

20 Un matraz equipado con un condensador y un tubo de entrada de nitrógeno se carga con 30 partes de succinato de dimetilsuccinilo bien seco (éster de metilo del ácido 1,4-ciclohexanodiona-2,5-di-carboxílico), 7,08 partes de anilina, 300 partes de etanol y 0,9 partes de ácido clorhídrico (35 %) y se lava abundantemente con gas nitrógeno. Aunque la mezcla se agita vigorosamente, la temperatura se eleva de temperatura ambiente a 78 °C durante 15 minutos y se permite que la mezcla reaccione durante 2,5 h. La mezcla de reacción se enfría a 40-45 °C, se añadieron 23,6 partes de para-toluidina y la mezcla se calentó a reflujo 2,5 h más. La mezcla de reacción se enfría a 30 °C o menos y el matraz se carga con 72 partes de una solución acuosa de hidróxido potásico (50 %) y 34,6 partes de m-nitrobencenosulfonato sódico. La temperatura se eleva a 78 °C durante 15 minutos mientras que se agita y se permite que la mezcla reaccione durante 5 horas. La mezcla de reacción se enfría a 30 °C o menos y se filtra para retirar cualquier sólido. La solución restante se calienta a una temperatura de 30-40 °C con agitación. Se añaden 23 partes de ácido clorhídrico (35 %) gota a gota y la mezcla se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se filtra, la torta de filtro obtenida se lava con una mezcla de agua/metanol (1/1) y agua fría y después se seca para dar 48 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas (101), (102) y (103) en una relación de 63,6 : 21,5 : 4,6 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 2B

35 Un matraz equipado con un condensador y un tubo de entrada de nitrógeno se carga con 30 partes de succinato de dimetilsuccinilo bien seco (éster de metilo del ácido 1,4-ciclohexanodiona-2,5-di-carboxílico), 23,6 partes de para-toluidina, 300 partes de etanol y 0,9 partes de ácido clorhídrico (35 %) y se lava abundantemente con gas nitrógeno. Aunque la mezcla se agita vigorosamente, la temperatura se eleva de temperatura ambiente a 78 °C durante 15 minutos y se permite que la mezcla reaccione durante 2,5 h. La mezcla de reacción se enfría a 40-45 °C, se añadieron 7,08 partes de anilina y la mezcla se calentó a reflujo 2,5 h más. La mezcla de reacción se enfría a 30 °C o menos y el matraz se carga con 72 partes de una solución acuosa de hidróxido potásico (50 %) y 34,6 partes de m-nitrobencenosulfonato sódico. La temperatura se eleva a 78 °C durante 15 minutos mientras que se agita y se permite que la mezcla reaccione durante 5 horas. La mezcla de reacción se enfría a 30 °C o menos y se filtra para retirar cualquier sólido. La solución restante se calienta a una temperatura de 30-40 °C con agitación. Se añaden 23 partes de ácido clorhídrico (35 %) gota a gota y la mezcla se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. A continuación, la mezcla se filtra, la torta de filtro obtenida se lava con una mezcla de agua/metanol (1/1) y agua fría y después se seca para dar 48 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas (101), (102) y (103) en una relación de 77,4 : 3,8,5 : 8,7 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 3

El procedimiento del Ejemplo 1 se repite, pero usando 10 partes de ácido acético glacial como el catalizador en lugar de ácido clorhídrico (35 %). Se obtienen 47,8 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas (101), (102) y (103) en una relación de 73,04 : 24,86 : 2,1 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 4

El procedimiento del Ejemplo 1 se repite, pero usando 4,5 partes de ácido sulfúrico (98 %) como el catalizador en lugar de ácido clorhídrico (35 %). Se obtienen 47,3 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas (101), (102) y (103) en una relación de 72,75 : 25,35 : 1,9 tal como se establece mediante las áreas relativas

de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplos 5 a 17

Los ejemplos 8 a 12 son ejemplos de referencia.

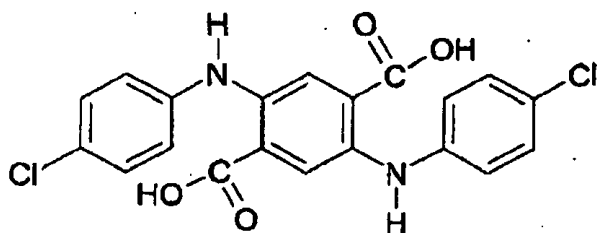
- 5 El procedimiento del Ejemplo 1 se repite, pero usando en cada caso la cantidad de anilina y p-toluidina tal como se indica en las columnas 2 y 3 de la Tabla 1. Se obtiene una composición que comprende los compuestos de fórmulas (101), (102) y (103) en cada caso. La relación de los componentes tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC se proporciona en las columnas 4, 5 y 6 de la Tabla 1.

Tabla 1

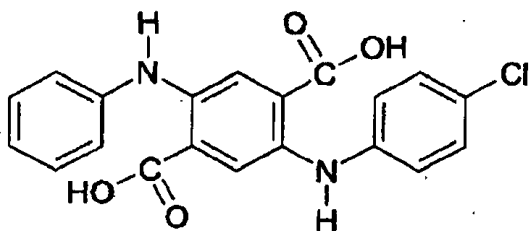
Ejemplo N°	Cantidad de anilina (partes)	Cantidad de p-toluidina (partes)	Compuesto de fórmula (101)	Compuesto de fórmula (102)	Compuesto de fórmula (103)
5	2,8	26,8	80,9	18,1	1,0
6	5,6	23,5	72,24	25,86	1,9
7	8,4	20,4	59,23	35,84	4,93
8	11,2	18,2	47,04	42,49	10,47
9	15	15	31,14	43,58	25,28
10	20	15,3	19,6	44,05	36,35
11	24,4	10,7	14,56	31,42	54,02
12	25,3	3,3	1,31	15,87	82,82
13	7,1	23,6	63,34	34,42	2,24
14	6,0	25,6	70,35	27,85	1,8
15	4,4	25,0	69,94	28,97	1,09
16	4,4	22,3	67,38	30,7	1,92
17	6,1	21,5	62,6	34,5	3,1

Ejemplo 18 (ejemplo de referencia)

- 10 El procedimiento del Ejemplo 1 se repite, pero usando 11,8 partes de anilina y 28,7 partes de para-cloroanilina en lugar de 5,6 partes de anilina y 23,6 partes de para-toluidina. Se obtienen 49,2 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas



(104),

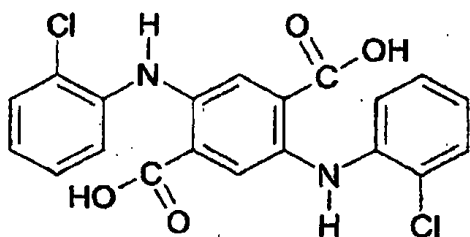


(105)

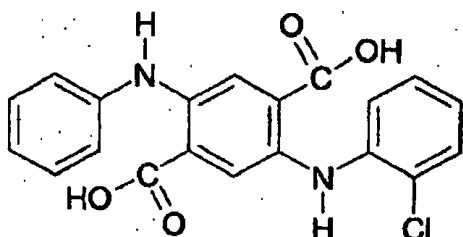
- 15 y (103) en una relación de 54,9 : 35,0 : 10,1 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 19 (ejemplo de referencia)

El procedimiento del Ejemplo 1 se repite, pero usando 11,8 partes de anilina y 28,7 partes de orto-cloroanilina en lugar de 5,6 partes de anilina y 23,6 partes de para-toluidina. Se obtienen 43,3 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas



(106),



(107)

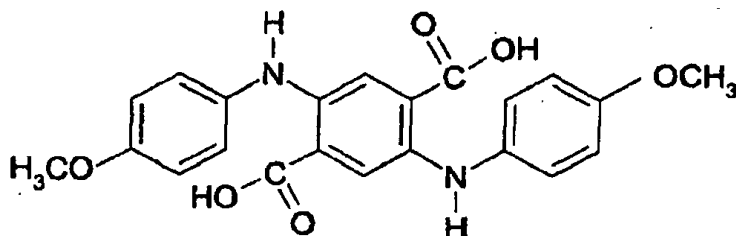
5

y (103) en una relación de 40,7 : 39,0 : 20,3 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

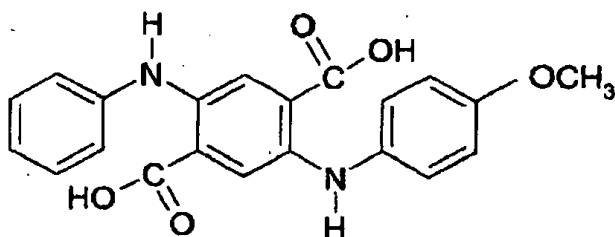
Ejemplo 20

10

El procedimiento del Ejemplo 2 se repite, pero usando 11,8 partes de anilina y 27,63 partes de para-anisidina en lugar de 5,6 partes de anilina y 23,6 partes de para-toluidina. Se obtienen 46,3 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas



(108),



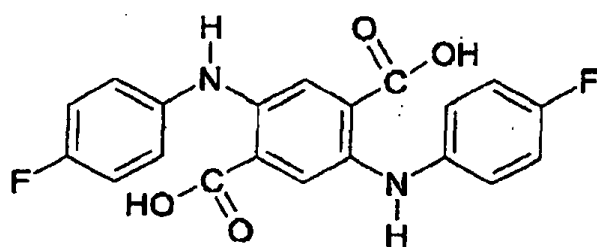
(109)

15

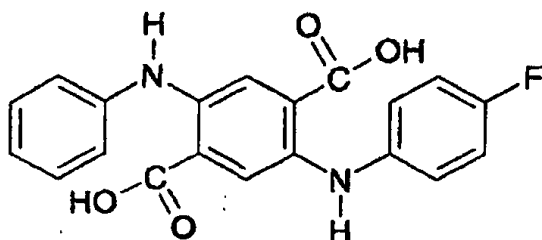
y (103) en una relación de 56,9:20,4:22,7 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 21 (ejemplo de referencia)

El procedimiento del Ejemplo 2 se repite, pero usando 11,8 partes de anilina y 25 partes de para-fluoroanilina en lugar de 5,6 partes de anilina y 23,6 partes de para-toluidina. Se obtienen 47,1 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas



(110),

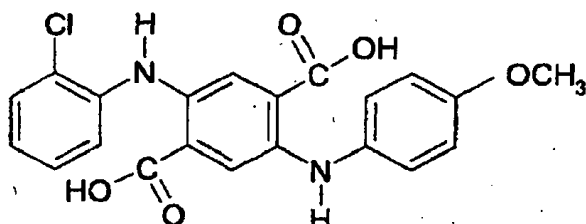


(111)

y (103) en una relación de 45,0 : 45,3 : 9,7 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

5 Ejemplo 22 (ejemplo de referencia)

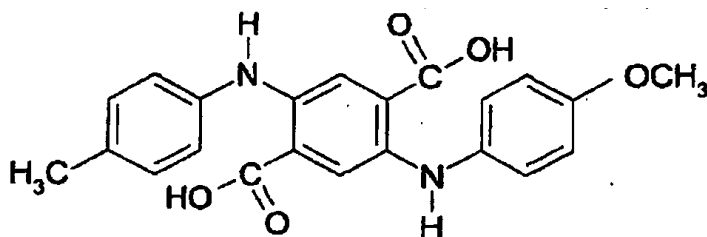
El procedimiento del Ejemplo 2 se repite, pero usando 11,8 partes de anilina, 13,5 partes de orto-cloroanilina y 10,8 partes de para-anisidina en lugar de 5,6 partes de anilina y 23,6 partes de para-toluidina. Se obtienen 45,1 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas (103), (106), (107), (108), (109) y



(112)

10 Ejemplo 23

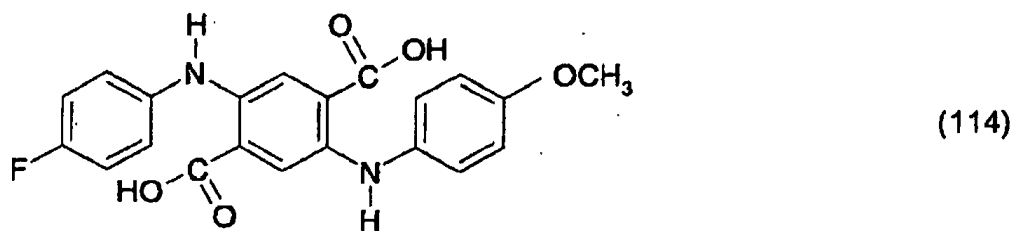
El procedimiento del Ejemplo 2 se repite, pero usando 11,8 partes de anilina, 13,5 partes de para-anisidina y 10,8 partes de para-toluidina en lugar de 5,6 partes de anilina y 23,6 partes de para-toluidina. Se obtienen 45,1 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas (101), (102), (103), (108), (109) y



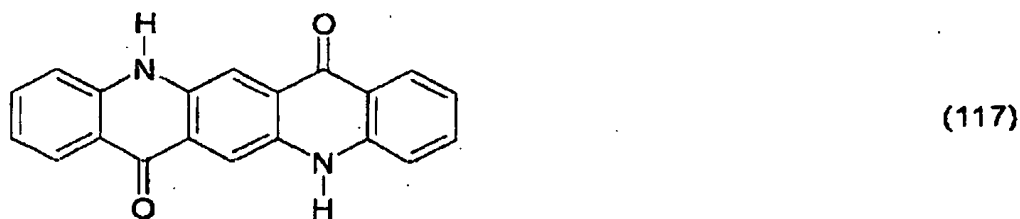
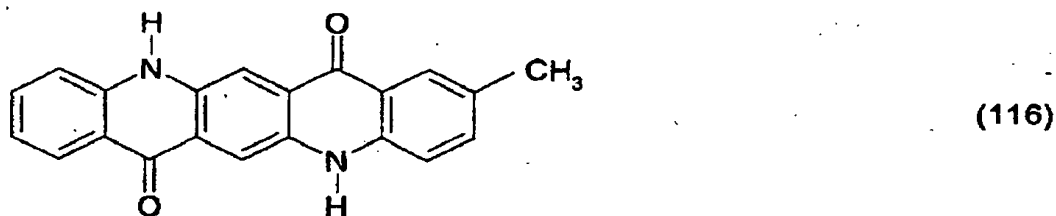
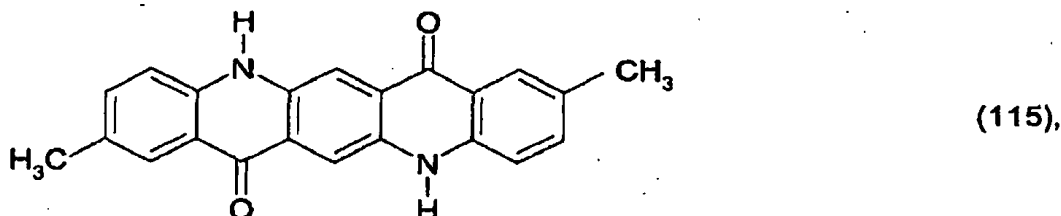
(113)

15 Ejemplo 24 (ejemplo de referencia)

El procedimiento del Ejemplo 2 se repite, pero usando 11,8 partes de anilina, 13,5 partes de para-anisidina y 10,8 partes de para-fluoroanilina en lugar de 5,6 partes de anilina y 23,6 partes de para-toluidina. Se obtienen 45,1 partes de una composición que comprende los compuestos de fórmulas (103), (108), (109), (110), (111) y

**Ejemplo 25**

Se miden 250 partes de ácido polifosfórico que contiene P_2O_5 (85,0 %) en un recipiente agitado. A continuación, se añaden 45 partes del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 a 90 °C con agitación y la mezcla se calienta a 125 °C durante 3 horas, periodo durante el que se produce el cierre del anillo. La mezcla se enfría a 110 °C y se añaden 6 partes de agua gradualmente durante 10 minutos. A continuación, la mezcla se vierte en 750 partes de agua a 50 °C y se agita a 60 °C durante 1,5 horas. El sólido se recoge por filtración y se lava con agua hasta que el agua de lavado es neutra. 100 partes de la torta prensada obtenida se vuelven a suspender en 170 partes de metanol y la suspensión se calienta en un reactor a presión aproximadamente 90 °C durante 3 horas. La mezcla se enfría y el pH se ajusta a 9-9,5 con una solución de hidróxido sódico (50 %). El sólido se recoge por filtración y se lava con agua. La torta prensada húmeda se seca en un horno o se usa como tal. Después de secar en un horno a 80 °C, se recogen aproximadamente 19 partes de una solución sólida que comprende los compuestos de fórmulas



en una relación de 69,7 : 28,1 : 2,2 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 25A

Se miden 250 partes de ácido polifosfórico que contiene P_2O_5 (85,0 %) en un recipiente agitado. A continuación, se añaden 45 partes del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2A a 90 °C con agitación y la mezcla se calienta a 125 °C durante 3 horas, periodo durante el que se produce el cierre del anillo. La mezcla se enfría a 110 °C y se añaden 6 partes de agua gradualmente durante 10 minutos. A continuación, la mezcla se vierte en 750 partes de agua a 50 °C y se agita a 60 °C durante 1,5 horas. El sólido se recoge por filtración y se lava con agua hasta que el agua de lavado es neutra. 100 partes de la torta prensada obtenida se vuelven a suspender en 170 partes de metanol y la suspensión se calienta en un reactor a presión aproximadamente 90 °C durante 3 horas. La mezcla se enfría y el pH se ajusta a 9-9,5 con una solución de hidróxido sódico (50 %). El sólido se recoge por filtración y se lava con agua. La torta prensada húmeda se seca en un horno o se usa como tal. Después de secar en un horno a 80 °C, se recogen aproximadamente 19 partes de una solución sólida que comprende los compuestos de fórmulas (115), (116) y (117) en una relación de 70,3:25,2:4,5, tal como se establece mediante las áreas

relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 25B

Se miden 250 partes de ácido polifosfórico que contiene P_2O_5 (85,0 %) en un recipiente agitado. A continuación, se añaden 45 partes del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2B a 90 °C con agitación y la mezcla se calienta a 125 °C durante 3 horas, periodo durante el que se produce el cierre del anillo. La mezcla se enfría a 110 °C y se añaden 6 partes de agua gradualmente durante 10 minutos. A continuación, la mezcla se vierte en 750 partes de agua a 50 °C y se agita a 60 °C durante 1,5 horas. El sólido se recoge por filtración y se lava con agua hasta que el agua de lavado es neutra. 100 partes de la torta prensada obtenida se vuelven a suspender en 170 partes de metanol y la suspensión se calienta en un reactor a presión aproximadamente 90 °C durante 3 horas. La mezcla se enfría y el pH se ajusta a 9-9,5 con una solución de hidróxido sódico (50 %). El sólido se recoge por filtración y se lava con agua. La torta prensada húmeda se seca en un horno o se usa como tal. Después de secar en un horno a 80 °C, se recogen aproximadamente 19 partes de una solución sólida que comprende los compuestos de fórmulas (115), (116) y (117) en una relación de 86,6:4,6:8,9 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 26

Se miden 250 partes de ácido polifosfórico que contiene P_2O_5 (85,0 %) en un recipiente agitado. A continuación, se añaden 45 partes del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1 a 90 °C con agitación y la mezcla se calienta a 125 °C durante 3 horas, periodo durante el que se produce el cierre del anillo. La mezcla se enfría a 110 °C y se añaden 6 partes de agua gradualmente durante 10 minutos. Después, la mezcla se vierte en 750 partes de agua a 50 °C y se agita a 60 °C durante 1,5 horas. El sólido se recoge por filtración y se lava con agua hasta que el agua de lavado es neutra. 100 partes de la torta prensada obtenida se vuelven a suspender en 150 partes de etanol, 15 partes de una solución de hidróxido sódico (50 %) y tensioactivo C-33 (sal de cocoalquil amonio cuaternario, sol. al 33 %) y la suspensión se calienta en un reactor a presión aproximadamente 120 °C durante 5 horas. La mezcla se enfría, el sólido se recoge por filtración y se lava con agua. La torta prensada húmeda se seca en un horno a 80 °C. Se recogen aproximadamente 19 partes de una solución sólida que comprende los compuestos de fórmulas (115), (116) y (117) en una relación de 69,7 : 28,1 : 2,2 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplos 27 a 39

Los ejemplos 30 a 34 son ejemplos de referencia.

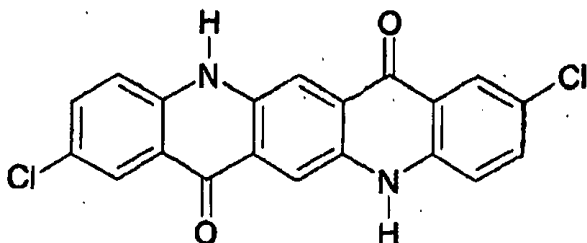
El procedimiento del Ejemplo 26 se repite, pero usando como el material de partida la mezcla de ácidos tereftálicos de acuerdo con los Ejemplos 5 a 17 que se proporcionan en la Tabla 1. Se recogen aproximadamente 19 partes de una solución sólida que comprende en cada caso los compuestos de fórmulas (115), (116) y (117). La relación de los componentes tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC se indican en las columnas 3, 4 y 5 de la Tabla 2.

Tabla 2

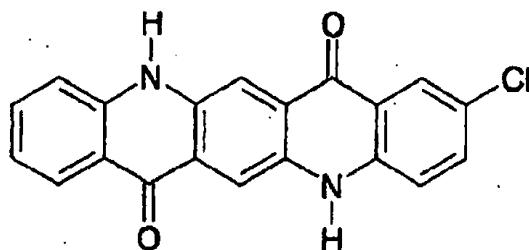
Ejemplo N°	Mezcla de ácidos tereftálicos de acuerdo con el Ej. N°	Compuesto de fórmula (117)	Compuesto de fórmula (116)	Compuesto de fórmula (115)
27	5	0,4	12,9	86,7
28	6	2,2	28,2	69,7
29	7	5,4	37,3	57,4
30	8	11,8	45,9	42,3
31	9	27,3	44,8	27,9
32	10	34,2	41,1	24,7
33	11	53,5	31,6	14,9
34	12	82,9	15,9	1,2
35	13	2,2	32	65,7
36	14	1,2	24,5	74,4
37	15	1,0	23,4	75,5
38	16	2,1	27,8	70,1
39	17	3,1	34,4	62,6

Ejemplo 40 (ejemplo de referencia)

El procedimiento del Ejemplo 26 se repite, pero usando como el material de partida la mezcla de ácidos tereftálicos de acuerdo con el Ejemplo 18. Se recogen aproximadamente 19 partes de una solución sólida que comprende los compuestos de fórmulas



(118),

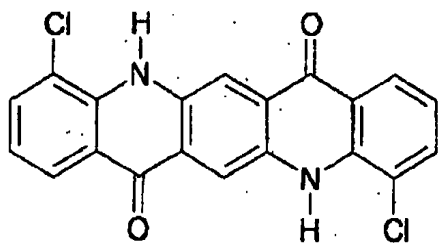


(119)

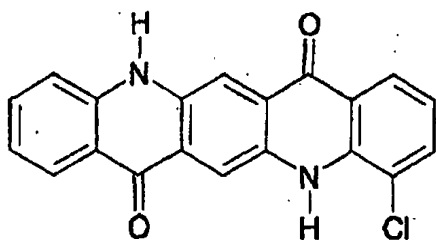
y (117) en una relación de 50,9:36,1:23,0 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 41 (ejemplo de referencia)

El procedimiento del Ejemplo 26 se repite, pero usando como el material de partida la mezcla de ácidos tereftálicos de acuerdo con el Ejemplo 19. Se recogen aproximadamente 39 partes de una solución sólida que comprende los compuestos de fórmulas



(120),

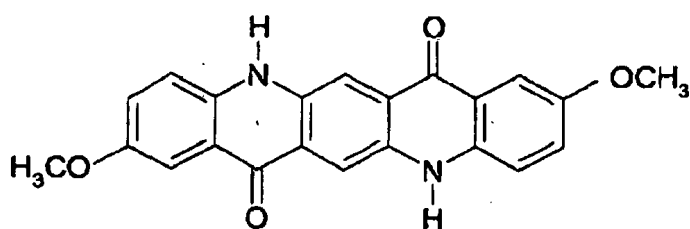


(121)

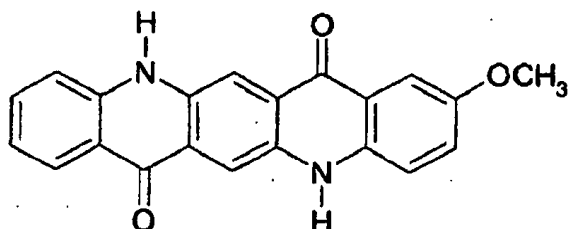
y (117) en una relación de 42,3:37,2:20,5 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 42

El procedimiento del Ejemplo 26 se repite, pero usando como el material de partida la mezcla de ácidos tereftálicos de acuerdo con el Ejemplo 20. Se recogen aproximadamente 29 partes de una solución sólida que comprende los compuestos de fórmulas



(122),

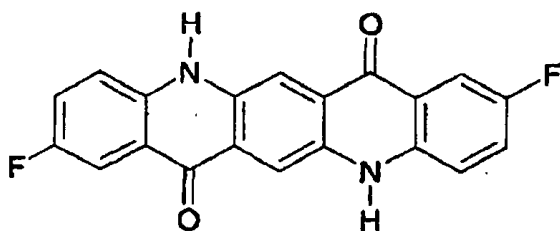


(123)

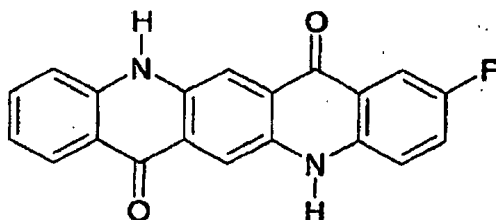
y (117) en una relación de 52,1:25,7:22,2 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

5 Ejemplo 43 (ejemplo de referencia)

El procedimiento del Ejemplo 26 se repite, pero usando como el material de partida la mezcla de ácidos tereftálicos de acuerdo con el Ejemplo 21. Se recogen aproximadamente 39 partes de una solución sólida que comprende los compuestos de fórmulas



(124),



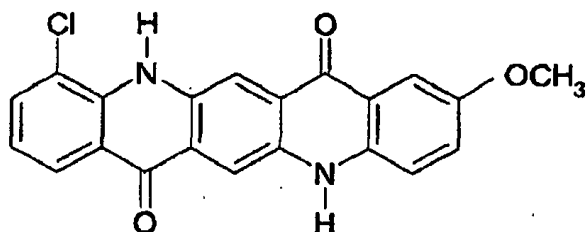
(125)

10

y (117) en una relación de 44,9:43,1:12 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 44 (ejemplo de referencia)

15 El procedimiento del Ejemplo 26 se repite, pero usando como el material de partida la mezcla de ácidos tereftálicos de acuerdo con el Ejemplo 22. Se recogen aproximadamente 38 partes de una solución sólida que comprende los compuestos de fórmulas (117), (120), (121), (122), (123) y

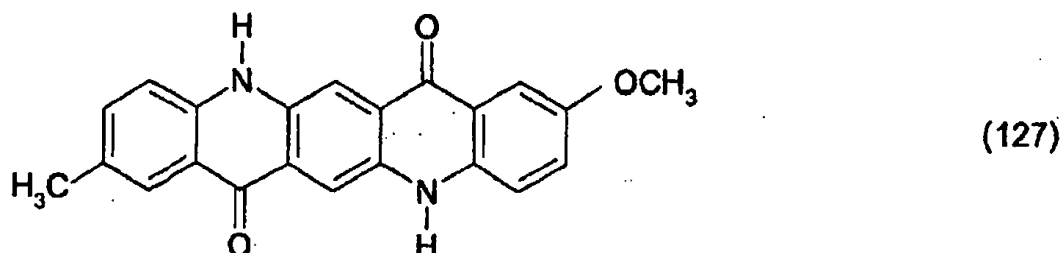


(126)

en una relación de 8,8:26,2:25,7:25,9:13,4 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

20 Ejemplo 45

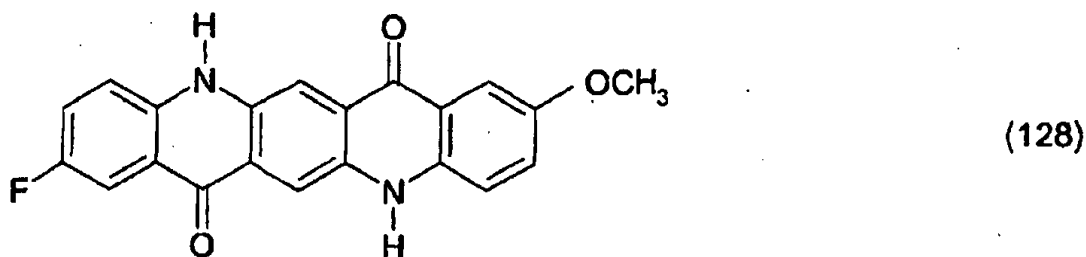
El procedimiento del Ejemplo 26 se repite, pero usando como el material de partida la mezcla de ácidos tereftálicos de acuerdo con el Ejemplo 23. Se recogen aproximadamente 19 partes de una solución sólida que comprende los compuestos de fórmulas (115), (116), (117), (122), (123) y



- 5 en una relación de 39,7:35,3:9,7:9,5:5,8 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplo 46 (ejemplo de referencia)

- 10 El procedimiento del Ejemplo 26 se repite, pero usando como el material de partida la mezcla de ácidos tereftálicos de acuerdo con el Ejemplo 24. Se recogen aproximadamente 39 partes de una solución sólida que comprende los compuestos de fórmulas (117), (122), (123), (124), (125) y



en una relación de 13,1:22,8:27,1:30,5:6,5 tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC.

Ejemplos de aplicación

- 15 **Preparación de Concentrados para Inyección de Tinta**

Ejemplo 47

- 20 Los pigmentos fabricados mediante el procedimiento de la invención se mezclan con los ingredientes en la Tabla 3 con un mezclador Ultra-turrax de alta velocidad. Una porción de la mezcla se transfiere a continuación en un molino Dynomill de tipo KDL Spezial. Se añaden 250 ml de perlas de óxido de circonio (diámetro de 0,3-0,4 mm) a la cámara de molienda junto con 600 g de base de molienda y se dispersan 4 horas a 4500 rpm. El enfriamiento con agua se ajusta con el fin de que la temperatura durante la molienda permanezca entre 30 °C y 40 °C.

Tabla 3

Composición de Base de Molienda del Concentrado	
Ejemplos 27-46	206,4
Dispersante ¹	258
Otros ingredientes (modificadores de la tensión superficial, alcohol, biocida y éter monobutílico de dietilenglicol)	90,9
Aguad desionizada	644,7
Total	1200
1. Copolímero del bloque de alto peso molecular (solución acuosa, sólidos al 40 %)	

Preparación de una Tinta Estándar para Aplicaciones de Inyección de Tinta (impresión)

- 25 45,3 g de un concentrado de acuerdo con el Ejemplo 47 se mezclan con 170,2 g de agua, 48 g de una mezcla de alcoholes difuncionales, 15 g de glicerol, 0,5 g de agente de superficie activa, y 21 g de N-metil pirrolidona. Esta

- 5 mezcla se mezcla posteriormente durante 10 minutos en un Ultra-turrax y a continuación se centrifuga durante 60 minutos entre 3000 rpm y 8000 rpm para retirar las partículas sobredimensionadas. Después de centrifugar, la dispersión sobrenadante se decanta y se filtra por succión a través de un filtro de fibra de vidrio Whatman GF/F de 55 mm de diámetro de punto de corte nominal de 0,7 µm. La tinta obtenida de este modo presenta unas propiedades excelentes de distribución del tamaño de partícula, viscosidad, tensión superficial y estabilidad en el almacenamiento, tal como se requiere para aplicaciones de impresión con inyección de tinta. La tinta se inserta en una impresora por inyección de tinta comercial de gran formato habitual.

Tabla 4

Propiedades de Color de Impresoras Por Inyección de Tinta en Papel Fotográfico Con Brillo Epson Premium						
Dispersión del Color Rojo de la Invención*	Carga de tinta	Densidad óptica ^a	L* D65/10°	a* D65/10°	b* D65/10°	C* D65/10°
Dynomill 4h	50 %	0,66	68,45	39,84	-25,74	47,5
	60 %	0,75	65,80	44,67	-27,2	52,1
	70 %	1,02	58,96	55,82	-30,43	63,4
	80 %	1,18	55,69	61,11	-31,21	68,3
	90 %	1,64	49,72	69,95	-29,29	75,4
	100 %	2,23	43,83	74,4	-22,56	77,6
a) Canal Verde, Filtro en estado A b) Las coordenadas de cromaticidad de las impresoras por inyección de tinta se evalúan usando un espectrofotómetro Datacolor Elrepho 2000. * El Color Rojo de la Invención es una composición de las fórmulas (117), (116) y (115) en una relación de 2,1 a 34,7 a 63,2 respectivamente tal como se establece mediante las áreas relativas de los picos de acuerdo con HPLC y se fabrica de acuerdo con el procedimiento de la invención.						

Las impresiones de ensayo con las composiciones de tinta son notables por su resistencia de color elevada y brillo.

10 Evaluación de Estabilidad en Plástico

Ejemplo 48

- 15 Los materiales se mezclan a mano, se agitan en una bolsa de plástico usando polietileno de alta densidad. Las concentraciones son de un 0,10 % para el tono de la masa. Los materiales se mezclan en una extrusora Leistritz a 200 °C con un paso doble. Estabilidad al calor se evalúa en un Moldeador de Inyección Arburg usando el tiempo de permanencia estándar de 5 minutos a 200, 240, 260, 280, y 300 °C.

Tabla 5

Estabilidad al Calor en HDPE					
Color Rojo de la Invención*					
HDPE TONO DE LA MASA AL 0,10 %	L*	A*	B*	C*	H
200 °C	40,57	45,23	1,29	45,25	1,63
240 °C	40,46	45,33	1,30	45,35	1,65
260 °C	40,60	44,83	1,53	44,86	1,96
280 °C	40,67	44,80	1,24	44,82	1,58
300 °C	40,78	44,89	1,52	44,92	1,93
Ejemplo Comparativo - C.I. Pigmento Rojo 122					
200 °C	39,42	42,59	0,74	42,59	1,00

(continuación)

Estabilidad al Calor en HDPE					
Ejemplo Comparativo - C.I. Pigmento Rojo 122					
240 °C	39,61	43,01	1,10	43,02	1,47
260 °C	39,84	43,13	1,15	43,14	1,53
280 °C	40,00	43,51	1,29	43,53	1,69
300 °C	40,32	43,55	1,07	43,56	1,41

El Ejemplo 48 muestra que el color rojo de la invención tiene mayor estabilidad de color que el C.I. Pigmento Rojo 122 estándar.

- 5 Sistema de Pintura de Venta Comercial Universal.

Ejemplo 49

Mezcla Previa de Molienda

- 10 Un vaso de precipitados de vidrio se carga con 441,67 gramos de propilenglicol, 201,72 gramos agua desionizada, 55.12 gramos de Alcolec S de la American Lecithin Company, Danbury Conn., y 100,68 gramos de IGEPAL CO-530 de GAF Chemicals, Wayne N.J y se muelen durante 1 hora para formar una mezcla previa de base de molienda.

Base de molienda

79,50 gramos de la mezcla previa se cargan en una jarra de vidrio de 227 gramos con 10 gramos de pigmento de la invención, 10 gramos de talco y 100 gramos de perlas de vidrio y se agita en un mezclador Skandex durante 90 minutos para formar la base de molienda de colorante.

- 15 **Formulaciones diluidas**

1 gramo de base de molienda y 50 gramos de látex acuoso plano se mezclan para formar una tinta pastel de 5 gramos de base de molienda y 50 gramos de látex acuoso plano se mezclan para formar una tinta de un tono oscuro.

Tabla 6

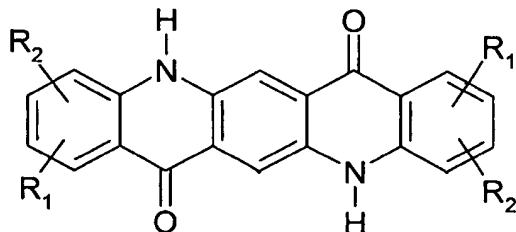
Comparación del Color en la Pintura								
TONO OSCURO				*	PASTEL			
MUESTRA	dL	dC	dh		dL	D C	dh	STR
C.I. Pigmento Rojo 122 ^o	Conv.	-	-		-	-	-	100
Color Rojo de la Invención*	-0,3	-0,5	1,1		-0,7	0,8	0,7	109
a) Todos los números del valor del espacio de color L*, a*, b*, C* y h se midieron usando un iluminador D65 y un observador de 10 grados con un componente especular incluido b) Hostaperm Rosa EWD de Clariant.								

- 20 Las comparaciones de color del Ejemplo 49 muestran una resistencia del color elevada para el color rojo de la invención en comparación con el estándar.

REIVINDICACIONES

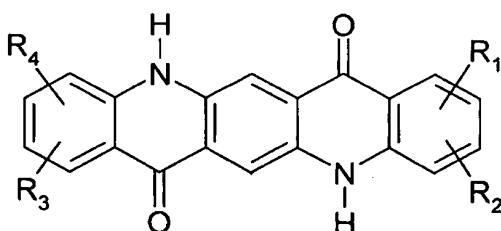
1. Un procedimiento de preparación de una composición de quinacridona que comprende

(a) al menos una quinacridona simétrica de fórmula



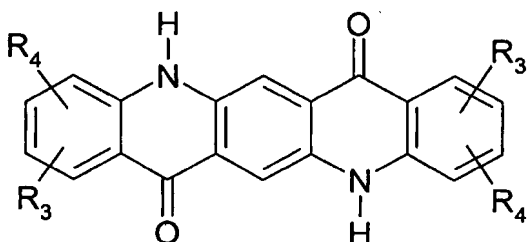
(1),

5 (b) al menos una quinacridona asimétrica de fórmula



(2),

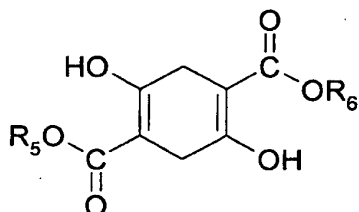
y
(c) al menos una quinacridona simétrica de fórmula



(3),

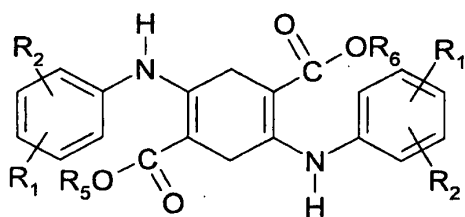
10 en las que
R₁ y R₂ son cada uno independientemente del otro hidrógeno, metilo, metoxi o N,N-dimetilamino y R₃ y R₄ son
hidrógeno, en los que
al menos uno de R₁ y R₂ es diferente de cada uno de R₃ y R₄ y
al menos una de las posiciones de R₁ y R₂ es diferente de cada una de las posiciones de R₃ y R₄ y

15 (i) hacer reaccionar un compuesto de fórmula



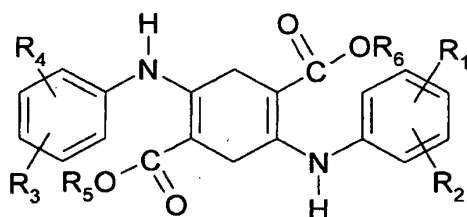
(4),

20 en la que R₅ y R₆ son cada uno independientemente del otro alquilo C₁-C₄,
con al menos el doble de la cantidad molar de una mezcla de las aminas de fórmulas (5) y (6), en el que la
anilina se usa como la amina de fórmulas (5) y para-toluidina, para-anisidina o para-dimetilaminoanilina se
usa como la amina de fórmulas (6) y la amina de fórmulas (5) se aplica en una cantidad del 1 al 30 % en
peso, en base al peso total de las aminas de fórmulas (5) y (6) en la mezcla de reacción,
en el que las aminas de fórmulas (5) y (6) se añaden simultánea o secuencialmente para producir una
composición que comprende al menos un compuesto de fórmula



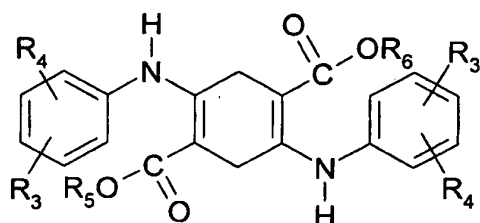
(7),

al menos un compuesto de fórmula



(8)

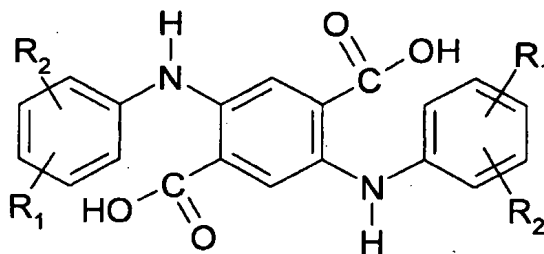
y al menos un compuesto de fórmula



(9),

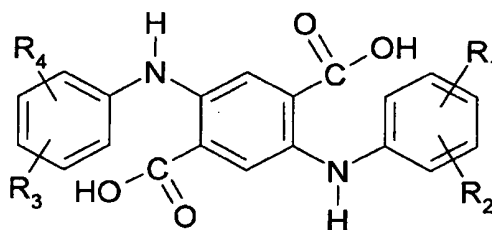
5

(ii) oxidar e hidrolizar la composición obtenida de acuerdo con la etapa (i), con o sin aislamiento, para producir una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula



(10),

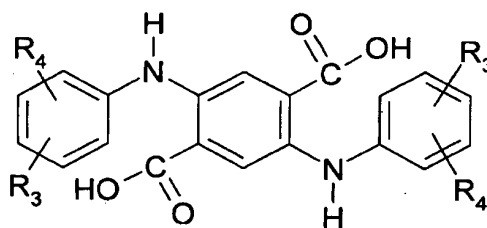
al menos un compuesto de fórmula



(11)

y al menos un compuesto de fórmula

10



(12),

y
(iii) ciclar la composición obtenida de acuerdo con la etapa (ii) para producir una composición que comprende

- 5 (a) al menos una quinacridona simétrica de fórmula (1),
(b) al menos una quinacridona asimétrica de fórmula (2), y
(c) al menos una quinacridona simétrica de fórmula (3).
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la hidrólisis de acuerdo con la etapa (ii) y la ciclación de acuerdo con la etapa (iii) se realizan antes de la oxidación de acuerdo con la etapa (ii).
- 10 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto de fórmula (4) es succinato de dimetilsuccinilo.
4. Una composición de pigmento de quinacridona en solución sólida obtenible por el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
- 15 5. La composición de pigmento de quinacridona de acuerdo con la reivindicación 4, que comprende de un 0,2 a un 99 % en peso de al menos un componente simétrico de fórmula (1), de un 0,2 a un 99 % en peso de al menos un componente simétrico de fórmula (3), y de un 0,1 a un 50 % en peso de al menos un componente asimétrico de fórmula (2), en base al peso total de los componentes de fórmulas (1), (2) y (3) en la composición.
- 20 6. Un procedimiento para colorear materiales orgánicos de alta masa molecular o tintas para inyección de tinta, que comprende la etapa de añadir una cantidad de colorante eficaz de una composición de quinacridona de acuerdo con las reivindicaciones 4 y 5 a dichos materiales orgánicos de alto peso molecular o tintas para inyección de tinta a colorear.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el material orgánico de alto peso molecular es un plástico, una resina, un material de revestimiento, una tinta de impresión o un tóner o revelador electrofotográfico.
- 25 8. Una tinta para inyección de tinta, una tinta de impresión, o un tóner o revelador electrofotográfico que contiene la composición de quinacridona de acuerdo con las reivindicaciones 4 y 5.